

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-288233

(43)Date of publication of application : 16.10.2001

(51)Int.Cl.

C08F293/00
A61K 7/00
A61K 7/02
A61K 7/027
A61K 7/031
A61K 7/032
A61K 7/043
A61K 7/11
A61K 7/13
A61K 7/38
A61K 7/44

(21)Application number : 2000-105252

(71)Applicant : SHISEIDO CO LTD

(22)Date of filing : 06.04.2000

(72)Inventor : MIYAZAWA KAZUYUKI
KANEDA ISAMU
HARIKI TOSHIO

(54) NOVEL POLYMER AND COSMETIC USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel copolymer which is prepared by suitably selecting a monomer to be copolymerized with polyethylene glycol and can be used as a thickener, an emulsifier, a film-forming agent, a pigment dispersant, a percutaneous absorption accelerator or the like and provide a cosmetic containing the same.

SOLUTION: A block copolymer containing polyethylene glycol moieties and copolymerized moieties having specific hydrophilic groups, hydrophobia groups, and amphiphatic groups as constitutional units is provided. A cosmetic containing the block copolymer is also provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-288233

(P2001-288233A)

(43) 公開日 平成13年10月16日 (2001. 10. 16)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 0 8 F 293/00

C 0 8 F 293/00

4 C 0 8 3

A 6 1 K 7/00

A 6 1 K 7/00

J 4 J 0 2 6

R

N

Z

7/02

7/02

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-105252 (P2000-105252)

(22) 出願日 平成12年4月6日 (2000. 4. 6)

(71) 出願人 000001959

株式会社資生堂

東京都中央区銀座7丁目5番5号

(72) 発明者 宮沢 和之

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株
式会社資生堂第一リサーチセンター内

(72) 発明者 金田 勇

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株
式会社資生堂第一リサーチセンター内

(74) 代理人 100098800

弁理士 長谷川 洋子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規高分子およびこれを用いた化粧料

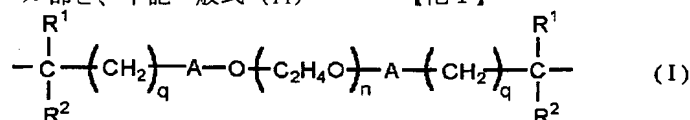
(57) 【要約】

【課題】 ポリエチレングリコール部に共重合させるモノマーを適宜、選択して用いることにより、増粘剤、乳化剤、皮膜剤、顔料分散剤、経皮吸収促進剤等として適用可能な新規共重合体と、これを配合した化粧料を提供する。

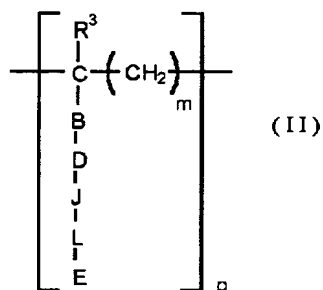
【解決手段】 ポリエチレングリコール部と、特定の親水性基、疎水性基、両親媒性を含む共重合部とを構成単位として含有するブロック共重合体、およびこれを配合してなる化粧料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (I) で示される繰返し単位を含むポリエチレングリコール部と、下記一般式 (II)



【化2】



一般式 (I)、(II) 中、各符号は以下の意味を示す。

R¹：それぞれ独立に、水素原子、または炭素原子数1～6のアルキル基；

R²：それぞれ独立に、炭素原子数1～6のアルキル基、またはシアノ基；

A：CO、NCO、またはCH₂；

n：1～10、000の数；

q：1～6の数；

R³：水素原子、または炭素原子数1～6のアルキル基；

B：CO、NCO、または存在しない；

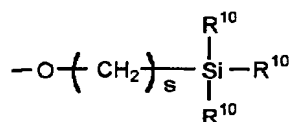
D：O、N、NH、または存在しない；

J-L：スペーサーとして存在していてもしていなくてもよく、Jは炭素原子数1～22のアルキル基、LはNH、O、COO、CONHまたはNHCOO；m：0または1；

p：1～10、000の数；

E：水素原子、フェニル基、フッ素若しくは水酸基を含有していてもよい炭素原子数1～22の直鎖、分岐鎖若しくは環状アルキル基、-NH-R⁷、-NR⁷R⁸（ただしR⁷、R⁸はそれぞれ独立に炭素原子数1～22のアルキル基）、置換または非置換の炭素原子数6～12の芳香族炭化水素基、下記化3

【化3】



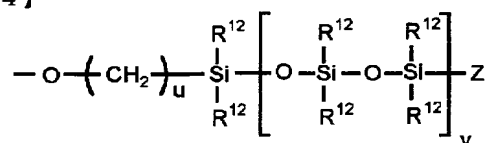
【式中、R¹⁰はそれぞれ独立に、フッ素を含有していてもよい炭素原子数1～6のアルキル基、フェニル基、または-O-Si(R¹¹)₃（ただしR¹¹は炭素原子数1～6のアルキル基またはフェニル基）、sは1～6の数。ただし、少なくとも1つのR¹⁰が-O-Si

で示される構造を有する共重合部とを構成単位として含有するブロック共重合体。

【化1】

(R¹¹)₃を示すものとする]に示すポリシロキサン含有基、下記化4

【化4】



(式中、R¹²はそれぞれ独立にフッ素を含有していてもよい炭素原子数1～6のアルキル基またはフェニル基、Zは炭素原子数1～6のアルキル基または-(CH₂)_u-O-、uは1～6の数、vは5～1、000の数)に示すポリシロキサン含有基、コレステリル基、ノルボルニル基、ボルニル基、アダマンチル基、炭素原子数6～12の環状アルキル基、炭素原子数3～6の分岐鎖状アルキル基、ビタミンD誘導体またはその類縁体、炭素原子数6～22の鎖状不飽和炭化水素基、ε-カプロラクタム誘導体またはその類縁体、3級アミン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、スルホン酸基(-SO₃H)、アミド基(-CONH₂)、4級アンモニウム基[-N(R)₃⁺(R：それぞれ独立に水素原子または炭素原子数1～6のアルキル基)]、カルボキシベタイン[R'(R')₂N⁺CH₂COO⁻(R'、R'：それぞれ独立に炭素原子数1～6のアルキル基)]、スルホベタイン、カルボキシル基(-COOH)、リン酸基[-O-PO(OH)₂]、水酸基(-OH)、ビニル基を有する窒素含有複素環基の中から選ばれる1種または2種以上の基（ただし、DがNを示す場合は、上記基の中から2種以上）。

【請求項2】 ポリエチレングリコール部がアゾ基含有ポリオキシエチレン化合物由来である、請求項1記載の共重合体。

【請求項3】 増粘剤である、請求項1または2記載の共重合体。

【請求項4】 乳化剤である、請求項1または2記載の共重合体。

【請求項5】 皮膚剤である、請求項1または2記載の共重合体。

【請求項6】 顔料分散剤である、請求項1または2記載の共重合体。

【請求項7】 経皮吸収促進剤である、請求項1または2記載の共重合体。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか1項に記載の共

重合体を含有する化粧料。

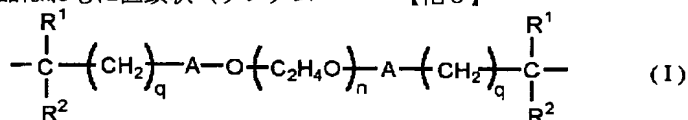
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリエチレングリコール部を主鎖に有し、他共重合部として特定の基を含む親水性、疎水性、両親媒性のモノマーを構成成分として含む新規なブロック共重合体、およびこれを配合する化粧料に関する。さらに詳しくは、増粘剤、乳化剤、皮膜剤、顔料分散剤、経皮吸収促進剤等として適用可能な新規なブロック共重合体、およびこれを配合する化粧料に 10 関する。

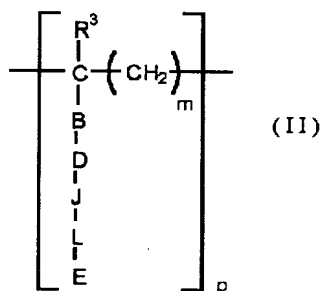
【0002】

【従来の技術】従来、化粧料に用いられてきたポリマーとしては多糖類、アクリル系ポリマー、シリコン系ポリマー、ポリペプチド、ポリウレタン、ポリエーテル等がおもなものである。これらのうち、天然物由来のものは直鎖状または分岐状、合成品はおもに直鎖状（ランダム



【0007】

【化6】



【0008】一般式（I）、（II）中、各符号は以下の意味を示す。

【0009】 R^1 ：それぞれ独立に、水素原子、または炭素原子数1～6のアルキル基；

R^2 ：それぞれ独立に、炭素原子数1～6のアルキル基、またはシアノ基；

A：CO、NCO、または CH_2 ；

n：1～10、000の数；

q：1～6の数；

R^3 ：水素原子、または炭素原子数1～6のアルキル基；

B：CO、NCO、または存在しない；

D：O、N、NH、または存在しない；

J-L：スペーサーとして存在していてもしていなくてもよく、Jは炭素原子数1～22のアルキル基、LはNH、O、COO、CONHまたはNHCOO；

m：0または1；

p：1～10、000の数；

型）、架橋型、グラフト型に分類される。

【0003】しかしながら、ブロック型のポリマーは天然物にはみられず、また合成品においてもその製造が困難なため、これまであまり利用されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はポリエチレングリコールを主鎖に有する新規なブロック共重合体、およびこれを配合した新しい機能を有する化粧料を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、下記一般式（I）で示される繰返し単位を含むポリエチレングリコール部と、下記一般式（II）で示される構造を有する共重合部とを構成単位として含有するブロック共重合体を提供するものである。

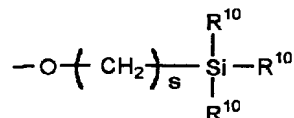
【0006】

【化5】

E：水素原子、フェニル基、フッ素若しくは水酸基を含有していてもよい炭素原子数1～22の直鎖、分岐鎖若しくは環状アルキル基、 $-\text{NH}-\text{R}^7$ 、 $-\text{NR}^7\text{R}^8$ （ただし R^7 、 R^8 はそれぞれ独立に炭素原子数1～22のアルキル基）、置換または非置換の炭素原子数6～12の芳香族炭化水素基、下記化7

【0010】

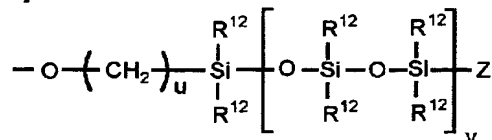
【化7】



【0011】〔式中、 R^{10} はそれぞれ独立に、フッ素を含有していてもよい炭素原子数1～6のアルキル基、フェニル基、または $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{11})_3$ （ただし R^{11} は炭素原子数1～6のアルキル基またはフェニル基）、sは1～6の数。ただし、少なくとも1つの R^{10} が $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{11})_3$ を示すものとする〕に示すポリシロキサン含有基、下記化8

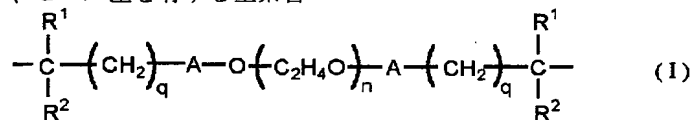
【0012】

【化8】



【0013】（式中、 R^{12} はそれぞれ独立にフッ素を含有していてもよい炭素原子数1～6のアルキル基またはフェニル基、Zは炭素原子数1～6のアルキル基または

—(CH₂)_u—O—, uは1～6の数、vは5～1, 000の数)に示すポリシロキサン含有基、コレステリル基、ノルボルニル基、ボルニル基、アダマンチル基、炭素原子数6～12の環状アルキル基、炭素原子数3～6の分岐鎖状アルキル基、ビタミンD誘導体またはその類縁体、炭素原子数6～22の鎖状不飽和炭化水素基、ε-カプロラクタム誘導体またはその類縁体、3級アミン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、スルホン酸基(—SO₃H)、アミド基(—CONH₂)、4級アンモニウム基[—N(R)₃⁺(R:それぞれ独立に水素原子または炭素原子数1～6のアルキル基)]、カルボキシベタイン[R'(R')₂N⁺CH₂COO⁻(R', R':それぞれ独立に炭素原子数1～6のアルキル基)]、スルホベタイン、カルボキシル基(—COOH)、リン酸基[—O—PO(OH)₂]、水酸基(—OH)、ビニル基を有する窒素含



20

【0019】上記式中、R¹はそれぞれ独立に、水素原子、または炭素原子数1～6のアルキル基を示す。R¹としてはメチル基が好ましい。

【0020】R²はそれぞれ独立に、炭素原子数1～6のアルキル基、またはシアノ基を示す。R²としてはシアノ基が好ましい。

【0021】AはCO、NCO、またはCH₂を示す。

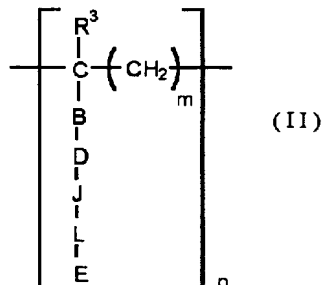
【0022】nは1～10, 000の数を示し、qは1～6の数を示す。

【0023】本発明共重合体では、ポリエチレングリコール部を構成単位とすることにより、水との親和性がよく、水溶性薬剤との親和性もよいため、これら薬剤成分を効率よく吸収させることができる。なお、油溶性薬剤成分については、共重合部に疎水性部を用いることにより、同様に効率よく吸収させることができる。

【0024】本発明共重合体の他の構成部分である共重合部は、下記一般式(II)で示される構造を有する。

【0025】

【化10】



【0026】上記式中、R³は水素原子、または炭素原子数1～6のアルキル基を示す。

有複素環基の中から選ばれる1種または2種以上の基(ただし、DがNを示す場合は、上記基の中から2種以上)。

【0014】上記ブロック共重合体は、増粘剤、乳化剤、皮膜剤、顔料分散剤、または経皮吸収促進剤として好適に用いられる。

【0015】また本発明は、上記ブロック共重合体を含む化粧料を提供するものである。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。

【0017】本発明共重合体の一構成成分をなすポリエチレングリコール部は、下記一般式(I)で示される繰返し単位を含む。

【0018】

【化9】

【0027】BはCO、NCOを示すか、あるいは存在しない。DはO、N、NHを示すか、あるいは存在しない。

【0028】J—Lはスペーサーとして存在していてもしていなくてもよく、存在する場合、Jは炭素原子数1～22のアルキル基を示し、LはNH、O、COO、CONH、またはNHCOOを示す。

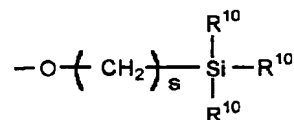
【0029】mは0または1を示し、pは1～10, 000の数を示す。

【0030】Eは、以下に示す各基の中から選ばれる1種または2種以上(DがNを示す場合は2種以上)を示す。

【0031】水素原子、フェニル基、フッ素若しくは水酸基を含有していてもよい炭素原子数1～22の直鎖、分岐鎖若しくは環状アルキル基、—NH—R⁷、—NR⁷R⁸(ただしR⁷、R⁸はそれぞれ独立に炭素原子数1～22のアルキル基)、置換または非置換の炭素原子数6～12の芳香族炭化水素基、下記化11

【0032】

【化11】



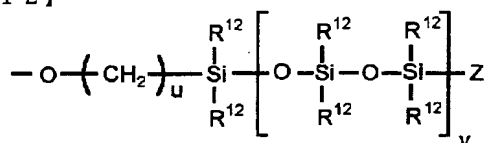
【0033】〔式中、R¹⁰はそれぞれ独立に、フッ素を含有していてもよい炭素原子数1～6のアルキル基、フェニル基、または—O—Si(R¹¹)₃(ただしR¹¹は炭素原子数1～6のアルキル基またはフェニル基)、sは1～6の数。ただし、少なくとも1つのR¹⁰が—O—Si(R¹¹)₃を示すものとする〕に示すポリシロキサ

50

ン含有基、下記化 1 2

【0034】

【化 1 2】



【0035】(式中、 R^{12} はそれぞれ独立にフッ素を含有してもよい炭素原子数 1~6 のアルキル基またはフェニル基、Z は炭素原子数 1~6 のアルキル基または $-(CH_2)_v-O-$ 、u は 1~6 の数、v は 5~1, 000 の数) に示すポリシロキサン含有基、コレステリル基、ノルボルニル基、ボルニル基、アダマンチル基、炭素原子数 6~12 の環状アルキル基、炭素原子数 3~6 の分岐鎖状アルキル基、ビタミン D 誘導体またはその類縁体、炭素原子数 6~22 の鎖状不飽和炭化水素基、 ϵ -カプロラクタム誘導体またはその類縁体、3 級アミン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、スルホン酸基 ($-SO_3H$)、アミド基 ($-CONH_2$)、4 級アンモニウム基 ($-N(R)_3^+$ (R: それぞれ独立に水素原子または炭素原子数 1~6 のアルキル基))、カルボキシベタイン [$R'(R'')_2N^+CH_2COO^-$ (R', R'' : それぞれ独立に炭素原子数 1~6 のアルキル基)]、スルホベタイン、カルボキシル基 ($-COOH$)、リン酸基 ($-O-PO(OH)_2$)、水酸基 ($-OH$)、ビニル基を有する窒素含有複素環基。

【0036】一般式 (II) において E が疎水性を示す場合の共重合部 (モノマー) の具体例としては、ステアリル (メタ) アクリレート、ベヘニル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、メチル (メタ) アクリレート、1H, 1

H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシル (メタ) アクリレート、N-ステアリル (メタ) アクリルアミド、N-ヘキシル (メタ) アクリルアミド、スチレン等が例示されるが、これら例示に限定されるものでない。

【0037】また E がポリシロキサン含有基を示す場合のモノマーの具体例としては、3- (メタ) アクリロキシプロピルトリス (トリメチルシロキシ) シラン、3- (メタ) アクリロキシプロピルポリジメチルシロキサン等が例示されるが、これら例示に限定されるものでない。

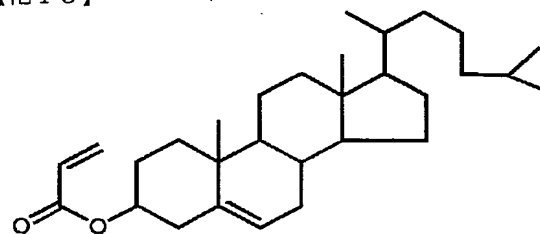
【0038】また、コレステリル基や、ノルボルニル基、ボルニル基、アダマンチル基、 ϵ -カプロラクタム誘導体等は嵩高い疎水性基である。

【0039】上記嵩高い疎水性基を含む疎水性部 (モノマー) の好適な具体例としては、例えば以下に示す例が挙げられるが、これら例示に限定されるものでないことはもちろんである。

【0040】コレステリル基を含むモノマーとして、例えば下記化 1 3、1 4 に示すモノマー 1、モノマー 2 が挙げられる。

【0041】

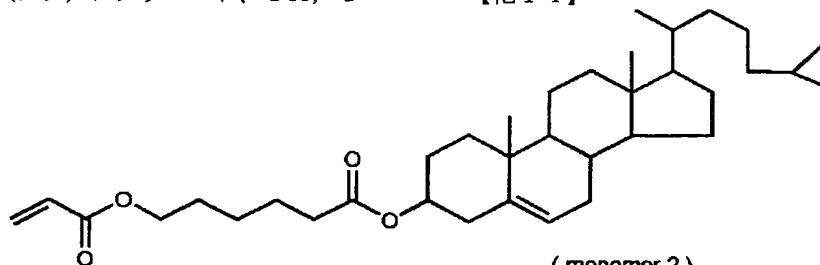
【化 1 3】



(monomer 1)

【0042】

【化 1 4】

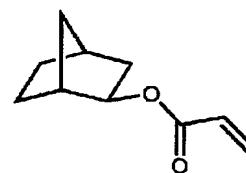


(monomer 2)

【0043】ノルボルニル基を含むモノマーとして、例えば下記化 1 5 に示すモノマー 3 が挙げられる。

【0044】

【化 1 5】

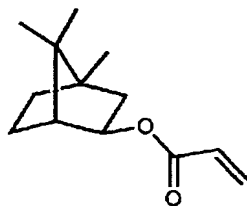


(monomer 3)

【0045】ボルニル基を含むモノマーとして、例えば下記化 1 6、1 7 に示すモノマー 4、5 が挙げられる。

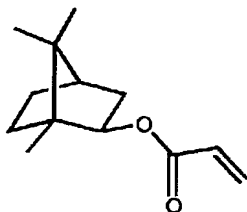
9

【0046】
【化16】



(monomer 4)

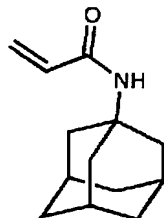
【0047】
【化17】



(monomer 5)

【0048】アダマンチル基を含むモノマーとして、例えば下記化18に示すモノマー6が挙げられる。

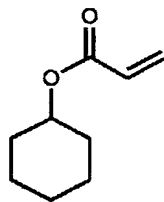
【0049】
【化18】



(monomer 6)

【0050】炭素原子数6～12の環状アルキル基を含むモノマーとして、例えば下記化19、20、21、22に示すモノマー7、8、9、12が挙げられる。

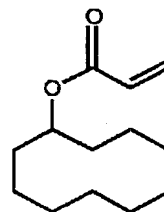
【0051】
【化19】



(monomer 7)

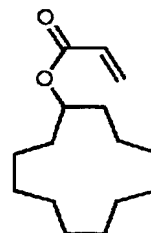
【0052】
【化20】

10



(monomer 8)

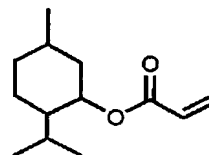
10 【0053】
【化21】



(monomer 9)

20

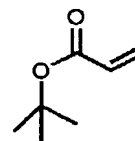
【0054】
【化22】



(monomer 12)

30 【0055】炭素原子数3～6の分岐鎖状アルキル基を含むモノマーとして、例えば下記化23に示すモノマー10が挙げられる。

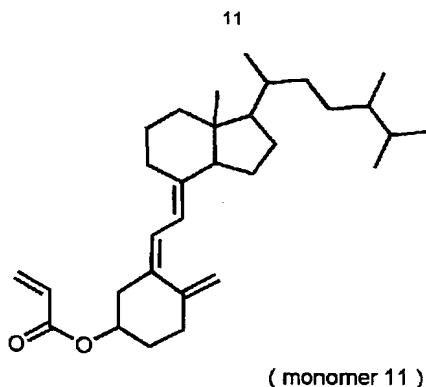
【0056】
【化23】



(monomer 10)

40 【0057】ビタミンD誘導体またはその類縁体を含むモノマーとして、例えば下記化24に示すモノマー11が挙げられる。

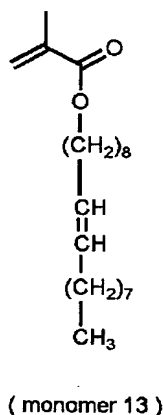
【0058】
【化24】



【0059】炭素原子数6～22の鎖状不飽和炭化水素基を含むモノマーとして、例えば下記化25に示すモノマー13が挙げられる。なお、炭素原子数6～22の鎖状不飽和炭化水素基は、直鎖、分岐鎖のいずれも含み、「不飽和炭化水素基」としては好ましくは二重結合を有する基が好ましい。

【0060】

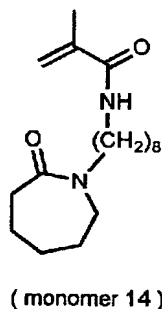
【化25】



【0061】ε-カプロラクタム誘導体またはその類縁体を含むモノマーとして、例えば下記化26に示すモノマー14が挙げられる。

【0062】

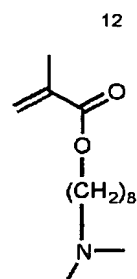
【化26】



【0063】3級アミンを含むモノマーとして、例えば下記化27に示すモノマー15が挙げられる。

【0064】

【化27】



10 【0065】親水性モノマーとして、例えばスルホン酸基、4級アンモニウム基、リン酸基等の親水性基を有する化合物等が挙げられる。親水性基を有する化合物の具体例としては例えば以下に示すものが挙げられる。

【0066】スルホン酸基を有する化合物として、例えば2-(メタ)アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸、P-スチレンスルホン酸等が挙げられる。

【0067】アミド基を有する化合物として、例えば(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

20 【0068】4級アンモニウム基を有する化合物として、例えば(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、塩化(メタ)アクリル酸トリメチルアンモニウムエチル等が挙げられる。

【0069】アミノペタインを有する化合物として、例えば2-(メタ)アクリロキシエチルジメチルアンモニウムα-メチルカルボキシペタイン等が挙げられる。

30 【0070】カルボキシル基を有する化合物として、例えば(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸等が挙げられる。

【0071】リン酸基を有する化合物として、例えば(メタ)アクリル酸リン酸エチル等が挙げられる。

【0072】水酸基を有する化合物として、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ビニルアルコール、グリセロールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0073】ビニル基を有する窒素含有複素環基としては、例えばビニルピリジン、2-ビニルピロリドン、ビニルモルホリン等が挙げられる。

40 【0074】その他、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0075】上記構成の本発明ブロック共重合体は、ポリエチレングリコール部以外の共重合部に含有する官能基に応じて、それぞれ増粘剤、乳化剤、皮膜剤、顔料分散剤、経皮吸収促進剤等として好ましく用いられる。

【0076】[増粘剤] 本発明ブロック共重合体を増粘剤として用いる場合、以下の3種の方法に大別して考えることができる。

【0077】(1) 共重合体全体を親水性とし、分子同士の絡み合いにより増粘させる水系増粘剤。

【0078】この場合、ポリエチレングリコール部と共重合させるモノマーとしては、親水性モノマーが好ましく、さらに粘度をより増幅させるためには、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アンモニウム基、カルボキシベタイン、スルホベタイン等の電荷をもったもの、若しくはポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等のマクロモノマー等を用いるとより効果的である。

【0079】(2) 共重合体全体を親水性とし、一部に疎水性基を導入し、疎水性相互作用による会合を利用した増粘剤。

【0080】この場合、ポリエチレングリコール部と共重合させるモノマーは親水性と疎水性、あるいは疎水性のみである。疎水性モノマーとしては、互いに会合する性質をもつものが好ましく、直鎖状、環状、分岐状アルキル基、芳香族炭化水素基、フッ素含有アルキル基が好適であるが、これにその他の基(例えば、ポリシロキサン含有基、等)を含んでもよい。親水性モノマーは用途に応じてイオン系(例えば(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸、等)、ノニオン系のもの(例えば(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、等)を選択できる。

【0081】(3) 反対の電荷を有する共重合体を別々に合成し、使用時または配合時に混合してイオンコンプレックスを形成し、増粘させる方法。

【0082】この場合、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等マイナス電荷を有する基を共重合させたものと、アミノ基、アンモニウム基等プラス電荷を有する基を共重合させたものを混合し、イオンコンプレックスによるネットワークを形成させて増粘させる方法であるが、上記の官能基以外にその効果を損なわない範囲で他の親水性基を導入することも可能であり、また、疎水性基を導入し、その会合によってより増粘効果をさらに高めることもできる。

【0083】〔乳化剤〕本共重合体を乳化剤として用いる場合、ポリエチレングリコール部と共重合させる基として疎水性基が必須成分である。その種類は乳化の目的により選択でき、炭化水素系油分の場合はアルキル基、シリコン系油分の場合はポリシロキサン含有基、フッ素系油分の場合にはフッ化アルキル基、芳香族系油分の場合には芳香族炭化水素基を含有することが好ましい。しかし必ずしも油分と導入基は上記のとおりに対応する必要はなく、また、数種類の疎水性基を共重合させてもよい。またそれ以外に親水基、上記以外の疎水性基、両親媒性基を含んでもよい。

【0084】〔皮膜剤〕共重合体を皮膜剤として用いる場合、ポリエチレングリコール部と共重合させる基の性

質により皮膜強度、耐水性等を調節することが可能である。

【0085】例えば毛髪のセット樹脂のように皮膜の硬さが重要視される場合、(メタ)アクリル酸メチル、スチレン、カルボキシベタイン、ビニルピロリドンといった硬い性質をもつモノマーを使用することが好ましい。これに加え、使用性の向上を目的として(ポリ)シロキサン含有基やアンモニウム基を導入してもよい。

【0086】口紅やファンデーション、エナメル等への配合を目的とした場合、耐水性を有するアルキル基、フッ素含有アルキル基、ポリシロキサン含有基を有することが好ましい。また目的に応じて上記以外の疎水性基、親水性基、両親媒性基を共重合させることも可能である。

【0087】〔顔料分散剤〕本ブロック共重合体を顔料分散剤として用いる場合、顔料の性質に応じてポリエチレングリコール部以外のモノマーを選択できる。

【0088】顔料が親水性の場合、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、水酸基、アミド基、アンモニウム基、カルボキシベタイン、スルホベタイン等を有するモノマーを含むことが好ましい。また上記以外の親水性基、および疎水性基、両親媒性基を共重合させてもよい。

【0089】顔料が疎水性の場合、アルキル基、(ポリ)シロキサン含有基等の疎水性基を有するモノマーを含むことが好ましい。また、上記以外の疎水性基および、親水性基、両親媒性基を共重合させてもよい。

【0090】顔料が有機顔料の場合、その構造に応じてイオン性基、芳香族炭化水素基、疎水性基を導入することが好ましい。またその効果を損なわない範囲で他のモノマーと共重合させることもできる。

【0091】なお、本発明共重合体を顔料分散剤として用いる場合、配合し得る顔料としては、一般に化粧品に用いられ得るものであれば特に限定されるものでない。具体的には、ポリアミド樹脂粉末(ナイロン粉末)、ポリエチレン粉末、ポリメタクリル酸メチル粉末、ポリスチレン粉末、スチレンとアクリル酸の共重合体樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、ポリ四フッ化エチレン粉末、セルロース粉末などの有機粉末、トリメチルシロセスキオキサン粉末などのシリコン粉末の他、各種無機粉末や金属粉末等が例示される。これら無機粉末等は、疎水化処理、未処理のものいずれでも用いることができ、その粉末成分としては、例えばタルク、カリオン、雲母、絹雲母(セリサイト)、白雲母、金雲母、合成雲母、紅雲母、黒雲母、リチア雲母、パーミキュライト、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、マグネシウム、シリカ、ゼオライト、硫酸バリウム、焼成硫酸カルシウム(焼セッコウ)、リン酸カルシ

ウム、フッ素アパタイト、ヒドロキシアパタイト、セラミックパウダー、金属石鹸（ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウムなど）、窒化ホウ素等の無機粉末；二酸化チタン、酸化亜鉛等の無機白色顔料；酸化鉄（ベンガラ）、チタン酸鉄等の無機赤色系顔料；γ-酸化鉄等の無機褐色系顔料；黄酸化鉄、黄土等の無機黄色系顔料；黒酸化鉄、カーボンブラック、低次酸化チタン等の無機黒色系顔料；マンゴパイオレット、バルトパイオレット等の無機紫色系顔料；酸化クロム、水酸化クロム、チタン酸コバルト等の無機緑色系顔料；群青、紺青等の無機青色系顔料；酸化チタンコーテッドマイカ、酸化チタンコーテッドオキシ塩化ビスマス、酸化チタンコーテッドタルク、着色酸化チタンコーテッドマイカ、オキシ塩化ビスマス、魚鱗箔等のパール顔料；アルミニウムパウダー、銅パウダー等の金属粉末顔料等が挙げられる。顔料は1種または2種以上を用いることができる。

【0092】本発明のブロック共重合体を顔料分散剤として用いる場合、特にファンデーション、口紅、頬紅、アイシャドー等のメーキャップ化粧料、スキンケアクリーム、スキンローション、サンスクリーン剤等の皮膚保護化粧料、ネイルエナメル等の爪用化粧料などに好適に用いられ、これら化粧料の使用性を向上させることができる。

【0093】〔経皮吸収促進剤〕本ブロック共重合体を経皮吸収促進剤として用いる場合、皮膚角層と相互作用する官能基として長鎖アルキル基（直鎖状、分岐状）、環状アルキル基、コレステリル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基、ビタミンDそれぞれの誘導体、t-ブチル基、フッ素含有アルキル基等を有することが好ましい。また上記以外の疎水性基および、親水性基、両親媒性基を共重合させてもよい。

【0094】本発明のブロック共重合体は、薬剤成分を効率的かつ持続的に経皮吸収することができる。このような薬剤成分としては水溶性、油性、両親媒性のいずれも適用し得る。

【0095】本発明共重合体を経皮吸収促進剤として用いる場合、配合し得る薬剤成分としては、一般に化粧料に用いられ得るものであれば特に限定されるものではない。具体には、例えば、美白剤、保湿剤、抗炎症剤、抗菌剤、ホルモン剤、ビタミン類、各種アミノ酸およびその誘導体や酵素、酸化剤、育毛剤などの薬剤が挙げられる。

【0096】美白剤としては、アルブチン等のヒドロキノン誘導体、コウジ酸、L-アスコルビン酸（ビタミンC）およびその誘導体、パントテニールエチルエーテル、トラネキサム酸およびその誘導体、プラセンタエキスや植物抽出物（例えばカミツレエキス等）等の各種抽出物などが例示される。

【0097】L-アスコルビン酸誘導体としては、例え

ばL-アスコルビン酸モノステアレート、L-アスコルビン酸モノパルミテート、L-アスコルビン酸モノオレート等のL-アスコルビン酸モノアルキルエステル類、L-アスコルビン酸モノリン酸エステル、L-アスコルビン酸-2-硫酸エステルなどのL-アスコルビン酸モノエステル類；L-アスコルビン酸ジステアレート、L-アスコルビン酸ジパルミテート、L-アスコルビン酸ジオレートなどのL-アスコルビン酸ジアルキルエステル類；L-アスコルビン酸ジリン酸エステルなどのL-アスコルビン酸ジエステル類；L-アスコルビン酸トリステアレート、L-アスコルビン酸トリパルミテート、L-アスコルビン酸トリオレートなどのL-アスコルビン酸トリアルキルエステル類；L-アスコルビン酸トリリン酸エステルなどのアスコルビン酸トリエステル類；L-アスコルビン酸2-グルコシドなどのL-アスコルビン酸グルコシド類などが挙げられる。L-アスコルビン酸およびその誘導体としては、L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸リン酸エステル、L-アスコルビン酸-2-硫酸エステル、L-アスコルビン酸2-グルコシドまたはそれらの塩が挙げられる。

【0098】トラネキサム酸誘導体としては、トラネキサム酸の二量体（例えば、塩酸トランス-4-（トランス-アミノメチルシクロヘキサンカルボニル）アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸、等）、トラネキサム酸とヒドロキノンのエステル体（例えば、トランス-4-アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸4'-ヒドロキシフェニルエステル、等）、トラネキサム酸とゲンチシン酸のエステル体（例えば、2-（トランス-4-アミノメチルシクロヘキシルカルボニルオキシ）-5-ヒドロキシ安息香酸およびその塩、等）、トラネキサム酸のアミド体（例えば、トランス-4-アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸メチルアミドおよびその塩、トランス-4-（p-メトキシベンゾイル）アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸およびその塩、トランス-4-グアニジノメチルシクロヘキサンカルボン酸およびその塩、等）などが挙げられる。

【0099】抗炎症剤としては、例えばグリチルリチン、グリチルリチン酸塩（例えばグリチルリチン酸ジカリウム、グリチルリチン酸アンモニウム、等）、アラントインなどが挙げられる。

【0100】保湿剤としては、例えば尿素などが挙げられる。

【0101】抗菌剤としては、例えばレゾルシン、イオウ、サリチル酸などが挙げられる。

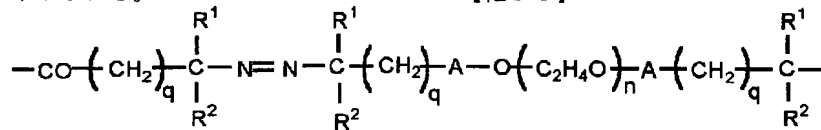
【0102】ホルモン剤としては、例えばオキシトシン、コルチコトロピン、バソプレッシン、セクレチン、ガストリン、カルシトニン、ヒノキチオール、エチニルエストラジオールなどが挙げられる。

【0103】ビタミン類としては、例えばビタミンAおよびその誘導体（例えば、レチノール、ビタミンAパル

ミテート、等)、ビタミンB₆、ビタミンB₆塩酸塩等のビタミンB₆誘導体、ニコチン酸、ニコチン酸アミド等のニコチン酸誘導体、ビタミンEおよびその誘導体、β-カロテンなどが挙げられる。

【0104】各種アミノ酸およびその誘導体や酵素としては、例えばL-グルタミン酸やウロカニン酸、トリプシン、塩化リゾチーム、キモトリプシン、セミアルカリプロテナーゼ、セラペプターゼ、リパーゼ、ヒアルロニダーゼなどが挙げられる。

【0105】抗酸化剤としては、例えばチオタウリン、グルタチオン、カテキン、アルブミン、フェリチン、メタロチオネインなどが挙げられる。



(III)

【0111】(式中、R¹、R²、A、n、qはそれぞれ上記一般式(I)での定義と同じ)に示す繰返し単位を有する化合物が好ましいものとして挙げられる。

【0112】上記一般式(III)で示される繰返し単位を有するアゾ基含有ポリオキシエチレン化合物は、例えば「VPE」シリーズ(和光純薬工業(株)製)等として市販されており、商業的に入手可能である。

【0113】上記一般式(III)に示す繰返し単位を有するアゾ基含有ポリオキシエチレン化合物(マクロアゾ重合開始剤)は、加熱または光照射によって容易にN₂を発生して分解し、ラジカル種(上記一般式(I)に示される繰返し単位を有するポリオキシエチレン部)を生じ、その際に、それ以外の共重合部(モノマー)と速やかに重合を起し、本発明ブロック共重合体を生成する。

【0114】上記製造が加熱によって行われる場合の反応温度は、通常30~130℃程度、好ましくは50~100℃程度であり、重合の進行に伴って変化させてもよい。反応時間は、通常1~48時間程度、好ましくは1~24時間程度である。また、上記製造が光照射によって行われる場合の反応温度は通常0~60℃程度、好

【0106】育毛剤としては、例えばβ-グリチルレチン酸、パントテニルエチルエーテル、ミノキシジルなどが挙げられる。

【0107】また、カンファー、メントール等の清涼剤も用いられ得る。

【0108】本発明ブロック共重合体の製造は、アゾ基含有ポリオキシエチレン化合物と共重合部(モノマー)とを共重合させて製造するのが好ましい。

【0109】上記アゾ基含有ポリオキシエチレン化合物としては、例えば下記一般式(III)

【0110】

【化28】

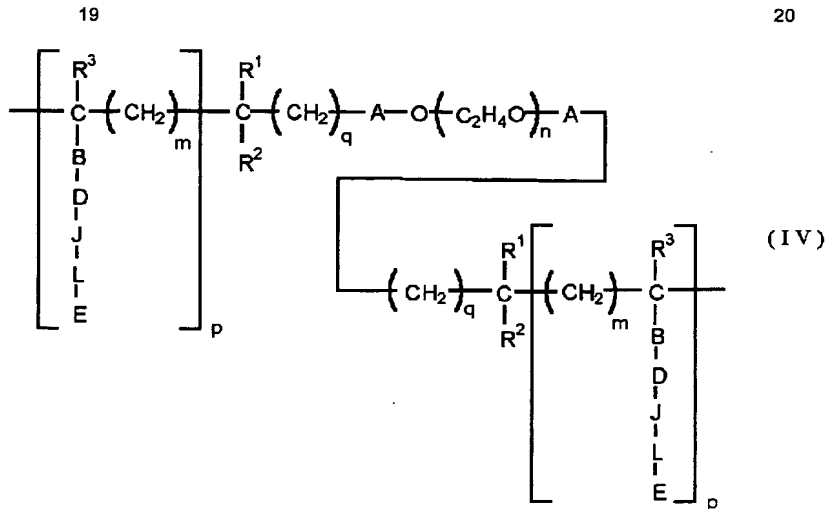
ましくは20~50℃程度とするのが適当である。光照射に用いられる光源としては、例えば高圧水銀灯が使用可能である。照射光としてはアゾ基含有ポリオキシエチレン化合物を速やかに光分解させて親油性部を共重合させるため、UV光であるのが好ましい。

【0115】アゾ基含有ポリオキシエチレン化合物の重合反応時の平均分子量は特に限定されないが、500~100,000程度、好ましくは1,000~50,000程度のものが好適に用いられる。分子量が小さすぎるとブロック共重合体の生成効率が低下し、一方、分子量が大きすぎると溶媒に対する溶解性が低下し、溶液の粘性も増加するため低濃度でブロック共重合を行う必要があり、疎水性部との重合率が低下するので、好ましくない。

【0116】このようにして得られる本発明共重合体は、具体的には例えば下記一般式(IV)で示される構成単位を有するものが挙げられる。

【0117】

【化29】



【0118】（式中、各置換基はいずれも上記で定義したとおり）

【0119】本発明共重合体は、上記一般式（IV）に示すように共重合モノマー—ポリエチレングリコール部—共重合モノマーの型（A—B—A型）のブロック共重合体が好ましいが、共重合モノマー—ポリエチレングリコール部—共重合モノマー—ポリエチレングリコール部—共重合モノマーの型（A—B—A—B—A型）の共重合体も好ましい。

【0120】本発明共重合体は分子量1,000～1,000,000程度が好ましく、特に2,000～500,000程度である。分子量は目的に応じて適宜、変えることができ、また、重合時に添加するモノマー量が多いほど生成する共重合体の分子量は大きくなる。

【0121】本発明共重合体の分子量は目的に応じて適宜、変えることができ、また、重合時に添加するモノマー量が多いほど生成する共重合体の分子量は大きくなる。

【0122】本発明によるブロック共重合体は、ポリエチレングリコール部との共重合部モノマーを適宜選択して用いることにより、増粘剤、乳化剤、皮膜剤、顔料分散剤、経皮吸収促進剤として適宜、使い分けて適用することができるなど、優れた特徴を有することから、特にファンデーション、口紅、頬紅、アイシャドー等のメーキャップ化粧料、スキンケアクリーム、スキンローション、サンスクリーン剤等の皮膚保護化粧料、シャンプー、ヘアトニック、リンス、毛髪セット剤等の毛髪用化粧料などに好適に用いられ、これら化粧料の使用性を向上させることができる。本発明共重合体は1種または2種以上を化粧料中に配合することができる。

【0123】なお、本発明共重合体を化粧料に配合する場合、その用途、目的とする効果の度合い等によっても異なるが、おおむね以下の配合量が好ましい。

【0124】本発明共重合体を増粘剤として用いる場合、化粧料全量中に0.1～30重量%程度が好ましく、特に0.5～20重量%程度である。

【0125】本発明共重合体を乳化剤として用いる場合、化粧料全量中に0.05～20重量%程度が好ましく、特に0.1～10重量%程度である。

【0126】本発明共重合体を皮膜剤として用いる場合、化粧料全量中に0.1～20重量%程度が好ましく、特に0.2～10重量%程度である。

【0127】本発明共重合体を顔料分散剤として用いる場合、化粧料全量中に0.05～20重量%程度が好ましく、特に0.1～10重量%程度である。

【0128】本発明共重合体を経皮吸収促進剤として用いる場合、化粧料全量中に0.01～10重量%程度が好ましく、特に0.1～5重量%程度である。

【0129】本発明化粧料には、本発明共重合体のほかに、通常、化粧料に用いられる得る添加成分を、本発明の効果を損なわない範囲で任意に添加することができる。このような成分としては例えばビタミン類、油脂、ロウ類、炭化水素油、高級脂肪酸、高級アルコール、合成エステル油、シリコン、保湿剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、親油性非イオン界面活性剤、親水性非イオン界面活性剤、防腐剤、消炎剤、美白剤、植物抽出物、賦活剤、血行促進剤、抗脂漏剤、天然の水溶性高分子、半合成水溶性高分子、合成水溶性高分子、無機の水溶性高分子、増粘剤、粉末成分、金属イオン封鎖剤等が挙げられる。また、剤型等は特に限定されず、例えば油性化粧料、油中水型乳化化粧料、水中油型乳化化粧料、水性化粧料、固形化粧料、油性固形化粧料等とすることができる。

【0130】

【実施例】以下、本発明について具体例を挙げてさらに説明するが、本発明はこれになんら限定されるものではない。なお、以下の配合量は特記しない限り重量%で示す。

【0131】なお、本実施例において、アゾ基含有ポリオキシエチレン化合物として、高分子アゾ開始剤（「VPE」シリーズ；和光純薬工業（株）製）のポリオキシエチレン部の分子量をそれぞれ変えて調製したものを用

いた。

【0132】[合成例1] ポリエチレングリコール-
アクリル酸ブロック共重合体

ポリ[ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス(4-
シアノペンタノエート)] (ポリオキシエチレン部平均
分子量6, 000) 10g、アクリル酸70gをエタノ-
ール500mlに溶解、室温で窒素気流下1時間攪拌し
た後、徐々に加熱を行い90℃で12時間加熱攪拌し
た。反応液を減圧濃縮、メチルエチルケトンを追加して
析出した沈殿をろ取し、減圧乾燥して目的物を得た。

【0133】[合成例2] ポリエチレングリコール-
アクリルアミド-2-アクリルアミド2-メチルプロパ-
ンスルホン酸ブロック共重合体

ポリ[ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス(4-
シアノペンタノエート)] (ポリオキシエチレン部平均
分子量6, 000) 10g、アクリルアミド20g、2-
アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸10g
をエタノール250ml-ジメチルホルムアミド250
mlに溶解、室温で窒素気流下1時間攪拌した後、徐々
に加熱を行い90℃で12時間加熱攪拌した。反応液を
減圧濃縮、メチルエチルケトンを追加して析出した沈
殿をろ取し、減圧乾燥して目的物を得た。

【0134】[合成例3] ポリエチレングリコール-
ポリエチレングリコールアクリレート (ポリエチレン
グリコール分子量2, 000)-ヒドロキシエチルメタ
クリレート-2-アクリロキシエチルトリメチルアンモ-
ニウムクロリドブロック共重合体

ポリ[ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス(4-
シアノペンタノエート)] (ポリオキシエチレン部平均
分子量2, 000) 10g、ポリエチレングリコールア-
クリレート5g、ヒドロキシエチルメタクリレート20
g、2-アクリロキシエチルトリメチルアンモニウム
クロリド5gをエタノール400ml-ジメチルホルム
アミド100mlに溶解、室温で窒素気流下1時間攪拌
した後、徐々に加熱を行い90℃で12時間加熱攪拌し
た。反応液を減圧濃縮、メチルエチルケトンを追加して
析出した沈殿をろ取し、減圧乾燥して目的物を得た。

【0135】[合成例4] ポリエチレングリコール-
アクリル酸-ステアリアルアクリレートブロック共重合体

ポリ[ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス(4-
シアノペンタノエート)] (ポリオキシエチレン部平均
分子量6, 000) 10g、アクリル酸20g、ステア-
リアルアクリレート1gをエタノール500mlに溶解、
室温で窒素気流下1時間攪拌した後、徐々に加熱を行
い90℃で12時間加熱攪拌した。反応液を減圧濃縮、
メチルエチルケトンを追加して析出した沈殿をろ取し、
減圧乾燥して目的物を得た。

【0136】[合成例5] ポリエチレングリコール-
アクリルアミド-N-ヘキシルアクリルアミドブロック
共重合体

ポリ[ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス(4-
シアノペンタノエート)] (ポリオキシエチレン部平均
分子量6, 000) 30g、アクリルアミド30g、N-
ヘキシルアクリルアミド1gをエタノール500ml
に溶解、室温で窒素気流下1時間攪拌した後、徐々に
加熱を行い90℃で12時間加熱攪拌した。反応液を減
圧濃縮、メチルエチルケトンを追加して析出した沈
殿をろ取し、減圧乾燥して目的物を得た。

【0137】[合成例6] ポリエチレングリコール-
2-1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシ-
ルアクリレート-3-メタクリロキシプロピル (トリ
ストリメチルシロキシ) シランブロック共重合体

ポリ[ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス(4-
シアノペンタノエート)] (ポリオキシエチレン部平均
分子量6, 000) 50g、2-1H, 1H, 2H, 2
H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート1g、3-
メタクリロキシプロピル (トリストリメチルシロ
キシ) シラン1gをエタノール300ml-クロロホルム20
0mlに溶解、室温で窒素気流下1時間攪拌した後、徐
々に加熱を行い70℃で12時間加熱攪拌した。反応液
を減圧濃縮、メチルエチルケトンを追加して析出した
沈殿をろ取し、減圧乾燥して目的物を得た。

【0138】[合成例7] ポリエチレングリコール-
2-アクリロキシエチルジメチルアミン-ステアリアル
アクリレートブロック共重合体

ポリ[ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス(4-
シアノペンタノエート)] (ポリオキシエチレン部平均
分子量6, 000) 10g、2-アクリロキシエチルジ
メチルアミン20g、ステアリアルアクリレート1gを
エタノール500mlに溶解、室温で窒素気流下1時間
攪拌した後、徐々に加熱を行い90℃で12時間加熱
攪拌した。反応液を減圧濃縮、メチルエチルケトン
を追加して析出した沈殿をろ取し、減圧乾燥して目
的物を得た。

【0139】[合成例8] ポリエチレングリコール-
アクリル酸-3-メタクリロキシプロピルポリジメチ
ルシロキサン (ポリジメチルシロキサン部分分子量10,
000) ブロック共重合体

ポリ[ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス(4-
シアノペンタノエート)] (ポリオキシエチレン部平均
分子量6, 000) 10g、アクリル酸10g、3-メ
タクリロキシプロピルポリジメチルシロキサン2gを
エタノール350ml-ヘキサン150mlに溶解、室温
で窒素気流下1時間攪拌した後、徐々に加熱を行
い90℃で12時間加熱攪拌した。反応液を減圧濃縮、
メチルエチルケトンを追加して析出した沈殿をろ取し、
減圧乾燥して目的物を得た。

【0140】[合成例9] ポリエチレングリコール-
アクリルアミド-2-1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタ
デカフルオロデシルアクリレートブロック共重合体

ポリ[ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス(4-

10

20

30

40

50

シアノペンタノエート)] (ポリオキシエチレン部平均分子量 2,000) 10 g、アクリルアミド 10 g、2-1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート 2 g をエタノール 350 ml、クロロホルム 150 ml に溶解、室温で窒素気流下 1 時間撹拌した後、徐々に加熱を行い 90℃ で 12 時間加熱撹拌した。反応液を減圧濃縮、ヘキサンを添加して析出した沈殿をろ取り、減圧乾燥して目的物を得た。

【0141】 [合成例 10] ポリエチレングリコール-スチレン-ヘキシルアクリレートブロック共重合体 10
ポリ [ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス (4-シアノペンタノエート)] (ポリオキシエチレン部平均分子量 2,000) 20 g、スチレン 1 g、ヘキシルアクリレート 1 g をエタノール 500 ml に溶解、室温で窒素気流下 1 時間撹拌した後、徐々に加熱を行い 90℃ で 12 時間加熱撹拌した。反応液を減圧濃縮、ヘキサンを添加して析出した沈殿をろ取り、減圧乾燥して目的物を得た。

【0142】 [合成例 11] ポリエチレングリコール-メチルメタクリレート-2-メタクリロキシエチルジ 20
メチルアンモニウム α-メチルカルボキシベタイン-ビニルピロリドンブロック共重合体
ポリ [ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス (4-シアノペンタノエート)] (ポリオキシエチレン部平均分子量 6,000) 10 g、メチルメタクリレート 3 g、2-メタクリロキシエチルジメチルアンモニウム α-メチルカルボキシベタイン 5 g、ビニルピロリドン 20 g をエタノール 500 ml に溶解、室温で窒素気流下 1 時間撹拌した後、徐々に加熱を行い 90℃ で 12 時間加熱撹拌した。反応液を減圧濃縮、ヘキサンを添加して 30
析出した沈殿をろ取り、減圧乾燥して目的物を得た。

【0143】 [合成例 12] ポリエチレングリコール-3-メタクリロキシプロピルポリジメチルシロキサン (ポリジメチルシロキサン部分分子量 5,000) -2- 3
アクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドブロック共重合体

ポリ [ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス (4-シアノペンタノエート)] (ポリオキシエチレン部平均分子量 6,000) 20 g、メタクリロキシプロピルポリジメチルシロキサン 10 g、2-アクリロキシエチル 40
トリメチルアンモニウムクロリド 10 g をエタノール 300 ml -ジメチルホルムアミド 200 ml に溶解、室温で窒素気流下 1 時間撹拌した後、徐々に加熱を行い 90℃ で 12 時間加熱撹拌した。反応液を減圧濃縮、エタノールを添加して析出した沈殿をろ取り、減圧乾燥して目的物を得た。

【0144】 [合成例 13] ポリエチレングリコール-3-メタクリロキシプロピルポリジメチルシロキサン (ポリジメチルシロキサン部分分子量 20,000) -ド 50
デシルアクリレートブロック共重合体

ポリ [ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス (4-シアノペンタノエート)] (ポリオキシエチレン部平均分子量 2,000) 20 g、メタクリロキシプロピルポリジメチルシロキサン 20 g、ドデシルアクリレート 10 g をエタノール 500 ml に溶解、室温で窒素気流下 1 時間撹拌した後、徐々に加熱を行い 90℃ で 12 時間加熱撹拌した。反応液を減圧濃縮、ヘキサンを添加して析出した沈殿をろ取り、減圧乾燥して目的物を得た。

【0145】 [合成例 14] ポリエチレングリコール-2-1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレートブロック共重合体
ポリ [ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス (4-シアノペンタノエート)] (ポリオキシエチレン部平均分子量 2,000) 20 g、2-1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート 20 g をエタノール 250 ml、クロロホルム 250 ml に溶解、室温で窒素気流下 1 時間撹拌した後、徐々に加熱を行い 90℃ で 12 時間加熱撹拌した。反応液を減圧濃縮、ヘキサンを添加して析出した沈殿をろ取り、減圧乾燥して目的物を得た。

【0146】 [合成例 15] ポリエチレングリコール-メチルメタクリレート-ブチルアクリレートブロック共重合体
ポリ [ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス (4-シアノペンタノエート)] (ポリオキシエチレン部平均分子量 2,000) 10 g、メチルメタクリレート 20 g、ブチルアクリレート 20 g をエタノール 500 ml に溶解、室温で窒素気流下 1 時間撹拌した後、徐々に加熱を行い 70℃ で 12 時間加熱撹拌した。反応液を減圧濃縮、ヘキサンを添加して析出した沈殿をろ取り、減圧乾燥して目的物を得た。

【0147】 [合成例 16] ポリエチレングリコール-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸-3-メタクリロキシプロピルポリジメチルシロキサン (ポリジメチルシロキサン部分分子量 10,000) ブ 6
ロック共重合体

ポリ [ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス (4-シアノペンタノエート)] (ポリオキシエチレン部平均分子量 2,000) 10 g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 1 g、3-メタクリロキシプロピルポリジメチルシロキサン 30 g をエタノール 400 ml -ジメチルホルムアミド 100 ml に溶解、室温で窒素気流下 1 時間撹拌した後、徐々に加熱を行い 90℃ で 12 時間加熱撹拌した。反応液を減圧濃縮、ヘキサンを添加して析出した沈殿をろ取り、減圧乾燥して目的物を得た。

【0148】 [合成例 17] ポリエチレングリコール-アクリル酸-3-メタクリロキシプロピルポリジメチルシロキサン (ポリジメチルシロキサン部分分子量 10,000) ブロック共重合体

ポリ〔ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノエート)〕(ポリオキシエチレン部平均分子量2,000)10g、アクリル酸1g、3-メタクリロキシプロピルポリジメチルシロキサン30gをエタノール500mlに溶解、室温で窒素気流下1時間攪拌した後、徐々に加熱を行い90℃で12時間加熱攪拌した。反応液を減圧濃縮、ヘキサンを添加して析出した沈殿をろ取し、減圧乾燥して目的物を得た。

【0149】〔合成例18〕 ポリエチレングリコール-ステアリルアクリレートブロック共重合体

ポリ〔ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノエート)〕(ポリオキシエチレン部平均分子量2,000)50g、ステアリルアクリレート1gをエタノール500mlに溶解、室温で窒素気流下1時間攪拌した後、徐々に加熱を行い90℃で12時間加熱攪拌した。反応液を減圧濃縮、ヘキサンを添加して析出した沈殿をろ取し、減圧乾燥して目的物を得た。

【0150】〔合成例19〕 ポリエチレングリコール-3-メタクリロキシプロピルポリジメチルシロキサン(ポリジメチルシロキサン部分分子量20,000)ブロック共重合体

ポリ〔ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノエート)〕(ポリオキシエチレン部平均分子量2,000)50g、3-メタクリロキシプロピルポリジメチルシロキサン2gをエタノール500mlに溶解、室温で窒素気流下1時間攪拌した後、徐々に加熱を行い90℃で12時間加熱攪拌した。反応液を減圧濃縮、ヘキサンを添加して析出した沈殿をろ取し、減圧乾燥して目的物を得た。

【0151】〔合成例20〕 ポリエチレングリコール-スチレン-アクリル酸ブロック共重合体

ポリ〔ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノエート)〕(ポリオキシエチレン部平均分子量2,000)50g、スチレン2g、アクリル酸5gをエタノール500mlに溶解、室温で窒素気流下1時間攪拌した後、徐々に加熱を行い90℃で12時間加熱攪拌した。反応液を減圧濃縮、ヘキサンを添加して析出した沈殿をろ取し、減圧乾燥して目的物を得た。

【0152】〔合成例21〕 ポリエチレングリコール-ドデシルアクリレート-コレステアリルアクリレート-アクリル酸ブロック共重合体

ポリ〔ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノエート)〕(ポリオキシエチレン部平均分子量2,000)10g、ドデシルアクリレート0.5g、コレステアリルアクリレート0.5g、アクリル酸30gをエタノール500mlに溶解、室温で窒素気流下1時間攪拌した後、徐々に加熱を行い90℃で12時間加熱攪拌した。反応液を減圧濃縮、ヘキサンを添加して析出した沈殿をろ取し、減圧乾燥して目的物を得た。

【0153】〔合成例22〕 ポリエチレングリコール

-N, N-ジドデシルメタクリルアミド-アクリルアミド-3-メタクリロキシプロピルポリジメチルシロキサン(ポリジメチルシロキサン部分分子量10,000)ブロック共重合体

ポリ〔ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノエート)〕(ポリオキシエチレン部平均分子量2,000)10g、N, N-ジドデシルメタクリルアミド1g、アクリルアミド10g、3-メタクリロキシプロピルポリジメチルシロキサン20gをエタノール500mlに溶解、室温で窒素気流下1時間攪拌した後、徐々に加熱を行い90℃で12時間加熱攪拌した。反応液を減圧濃縮、ヘキサンを添加して析出した沈殿をろ取し、減圧乾燥して目的物を得た。

【0154】〔合成例23〕 ポリエチレングリコール-1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルメタクリレート-2-メタクリロキシエチルジメチルアンモニウム α -メチルカルボキシベタイン-t-ブチルアクリレートブロック共重合体

ポリ〔ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノエート)〕(ポリオキシエチレン部平均分子量6,000)20g、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルメタクリレート1g、2-メタクリロキシエチルジメチルアンモニウム α -メチルカルボキシベタイン10g、t-ブチルアクリレート2gをエタノール400ml-クロロホルム100mlに溶解、室温で窒素気流下1時間攪拌した後、徐々に加熱を行い70℃で12時間加熱攪拌した。反応液を減圧濃縮、ヘキサンを添加して析出した沈殿をろ取し、減圧乾燥して目的物を得た。

【0155】〔合成例24〕 ポリエチレングリコール-3-メタクリロキシプロピルポリジメチルシロキサン(ポリジメチルシロキサン部分分子量10,000)-n-ブチルメタクリレートブロック共重合体

ポリ〔ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノエート)〕(ポリオキシエチレン部平均分子量6,000)5g、3-メタクリロキシプロピルポリジメチルシロキサン20g、n-ブチルメタクリレート20gをエタノール300ml-ヘキサン200mlに溶解、室温で窒素気流下1時間攪拌した後、徐々に加熱を行い70℃で12時間加熱攪拌した。反応液を減圧濃縮、メタノールを添加して析出した沈殿をろ取し、減圧乾燥して目的物を得た。

【0156】〔合成例25〕 ポリエチレングリコール-アクリル酸-モノマー13ブロック共重合体

ポリ〔ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノエート)〕(ポリオキシエチレン部平均分子量6,000)10g、アクリル酸60g、上記化25に示すモノマー13 0.5gをエタノール500mlに溶解、室温で窒素気流下1時間攪拌した後、徐々に加熱を行い90℃で12時間加熱攪拌した。反応液を

減圧濃縮、メチルエチルケトンを添加して析出した沈殿をろ取し、減圧乾燥して目的物を得た。

【0157】〔合成例26〕 ポリエチレングリコール-アクリル酸-モノマー14ブロック共重合体
ポリ〔ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノエート)〕 (ポリオキシエチレン部平均分子量6,000) 10g、アクリル酸60g、上記化
26に示すモノマー14 0.5gをエタノール500mlに溶解、室温で窒素気流下1時間攪拌した後、徐々
に加熱を行い90℃で12時間加熱攪拌した。反応液を
減圧濃縮、メチルエチルケトンを添加して析出した沈殿
をろ取し、減圧乾燥して目的物を得た。

【0158】〔合成例27〕 ポリエチレングリコール-アクリル酸-モノマー15ブロック共重合体
ポリ〔ポリオキシエチレン-4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノエート)〕 (ポリオキシエチレン部平均分子量6,000) 10g、アクリル酸60g、上記化
27に示すモノマー15 0.5gをエタノール500mlに溶解、室温で窒素気流下1時間攪拌した後、徐々

に加熱を行い90℃で12時間加熱攪拌した。反応液を
減圧濃縮、メチルエチルケトンを添加して析出した沈殿
をろ取し、減圧乾燥して目的物を得た。

【0159】(実施例1~8、比較例1~2) 上記合成例1~7で得た各ブロック共重合体について、下記方法により増粘剤使用性を評価した。結果を表1~2に示す。

【0160】〔増粘剤使用テスト〕 専門パネル40名が表1~2に示す増粘剤水溶液を使用し、その増粘効果、指どれ、のび、べたつきについてそれぞれ評価した。各評価基準は以下のとおりとした。

(評価基準)

- ◎: 40名中、30名以上が良好と答えた
○: 40名中、20~29名が良好と答えた
△: 40名中、10~19名が良好と答えた
×: 40名中、9名以下が良好と答えた

【0161】

【表1】

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
ブロック共重合体(合成例1)	0.5	—	—	—	—
ブロック共重合体(合成例2)	—	0.5	—	—	—
ブロック共重合体(合成例3)	—	—	0.5	—	—
ブロック共重合体(合成例4)	—	—	—	0.5	—
ブロック共重合体(合成例5)	—	—	—	—	0.5
ブロック共重合体(合成例6)	—	—	—	—	—
ブロック共重合体(合成例7)	—	—	—	—	—
ポリエチレングリコール(分子量2万)	—	—	—	—	—
キサンタンガム	—	—	—	—	—
精製水	残余	残余	残余	残余	残余
増粘効果	◎	○	○	◎	◎
指どれ	◎	◎	◎	◎	◎
のび	◎	◎	◎	◎	◎
べたつき	◎	◎	◎	◎	◎

【0162】

【表2】

	実 施 例			比 較 例	
	6	7	8	1	2
ブロック共重合体（合成例1）	—	—	—	—	—
ブロック共重合体（合成例2）	—	—	—	—	—
ブロック共重合体（合成例3）	—	—	—	—	—
ブロック共重合体（合成例4）	—	—	0.25	—	—
ブロック共重合体（合成例5）	—	—	—	—	—
ブロック共重合体（合成例6）	0.5	—	—	—	—
ブロック共重合体（合成例7）	—	0.5	0.25	—	—
ポリエチレングリコール（分子量2万）	—	—	—	0.5	—
キサンタンガム	—	—	—	—	0.5
精製水	残 余	残 余	残 余	残 余	残 余
増粘効果	◎	◎	◎	×	◎
指どれ	◎	◎	○	×	○
のび	◎	◎	○	◎	○
べたつき	◎	◎	◎	○	×

【0163】本発明によるブロック共重合体は増粘効果に優れ、その使用感も良好なものであった。本増粘剤は単独で用いてもよいし、他の増粘多糖類、アクリル系ポリマー、粘土鉱物、シリコン系ポリマー等と併用してもよい。

【0164】（実施例9～14、比較例3～6）上記合成例1～7、下記に示す比較合成例1～4で得た各ブロック共重合体について、下記方法により乳化安定性を評価した。結果を表3～4に示す。

【0165】〔乳化安定性テスト〕各ブロック共重合体を用いてO/WおよびW/O乳化物を調製し、5時間経過後の外観を目視により観察し、その乳化安定性を評価した。

（評価基準）

○： 乳化時（調製時）から変化なし

△： 一部乳化粒子の合一、相分離がみられた

【0166】〔比較合成例1〕アクリル酸-3-メタクリロキシプロピルポリジメチルシロキサン（ポリジメチルシロキサン部分分子量10,000）ブロック共重合体

アクリル酸10g、3-メタクリロキシプロピルポリジメチルシロキサン2gをエタノール350ml-ヘキサン150mlに溶解、室温で窒素気流下1時間攪拌した

後、徐々に加熱を行い90℃で12時間加熱攪拌した。反応液を減圧濃縮、ヘキサンを添加して析出した沈殿をろ取し、減圧乾燥して目的物を得た。

【0167】〔比較合成例2〕アクリルアミド-2-1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレートブロック共重合体

アクリルアミド10g、2-1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート2gをエタノール350ml-クロロホルム150mlに溶解、室温で窒素気流下1時間攪拌した後、徐々に加熱を行い90℃で12時間加熱攪拌した。反応液を減圧濃縮、ヘキサンを添加して析出した沈殿をろ取し、減圧乾燥して目的物を得た。

【0168】〔比較合成例3〕アクリル酸-スチレン-ヘキシルアクリレートブロック共重合体

アクリル酸10g、スチレン1g、ヘキシルアクリレート1gをエタノール500mlに溶解、室温で窒素気流下1時間攪拌した後、徐々に加熱を行い90℃で12時間加熱攪拌した。反応液を減圧濃縮、ヘキサンを添加して析出した沈殿をろ取し、減圧乾燥して目的物を得た。

【0169】〔比較合成例4〕アクリル酸-3-メタクリロキシプロピルポリジメチルシロキサン（ポリジメチルシロキサン部分分子量10,000）-n-ブチルメ

タクリレートブロック共重合体

アクリル酸 5 g、3-メタクリロキシプロピルポリジメチルシロキサン 20 g、n-ブチルメタクリレート 20 g をエタノール 300 ml-ヘキサン 200 ml に溶解、室温で窒素気流下 1 時間攪拌した後、徐々に加熱を

行い 70℃ で 12 時間加熱攪拌した。反応液を減圧濃縮、メタノールを添加して析出した沈殿をろ取し、減圧乾燥して目的物を得た。

【0170】

【表 3】

	実 施 例				
	9	10	11	12	13
ブロック共重合体（合成例 8）	1	1	—	—	—
ブロック共重合体（合成例 9）	—	—	1	—	—
ブロック共重合体（合成例 10）	—	—	—	1	—
ブロック共重合体（合成例 24）	—	—	—	—	1
ブロック共重合体（比較合成例 1）	—	—	—	—	—
ブロック共重合体（比較合成例 2）	—	—	—	—	—
ブロック共重合体（比較合成例 3）	—	—	—	—	—
ブロック共重合体（比較合成例 4）	—	—	—	—	—
ポリジメチルシロキサン (6mPa・s)	10	—	—	—	30
流動パラフィン	—	10	—	—	—
パーフルオロポリエーテル	—	—	10	—	—
パラメトキシケイ皮酸エチルヘキシル	—	—	—	10	—
精製水	残 余	残 余	残 余	残 余	残 余
乳化形態	O/W	O/W	O/W	O/W	W/O
乳化安定性（5 時間経過後）	○	○	○	○	○

【0171】

【表 4】

	実施例	比較例			
	14	3	4	5	6
ブロック共重合体（合成例 8）	—	—	—	—	—
ブロック共重合体（合成例 9）	—	—	—	—	—
ブロック共重合体（合成例 10）	—	—	—	—	—
ブロック共重合体（合成例 24）	1	—	—	—	—
ブロック共重合体（比較合成例 1）	—	1	—	—	—
ブロック共重合体（比較合成例 2）	—	—	1	—	—
ブロック共重合体（比較合成例 3）	—	—	—	1	—
ブロック共重合体（比較合成例 4）	—	—	—	—	1
ポリジメチルシロキサン (6mPa・s)	—	10	—	—	30
流動パラフィン	30	—	—	—	—
パーフルオロポリエーテル	—	—	10	—	—
パラメトキシケイ皮酸エチルヘキシル	—	—	—	10	—
精製水	残余	残余	残余	残余	残余
乳化形態	W/O	O/W	O/W	O/W	W/O
乳化安定性（5 時間経過後）	○	△	△	△	△

【0172】表 3、表 4 の結果より、本ブロック共重合体の乳化剤としての効果が確認された。

【0173】（実施例 15～16、比較例 7～9）上記合成例 11～12 で得た各ブロック共重合体を毛髪皮膜剤に適用し、その使用性、セット力、形状維持効果について、下記方法、評価基準により評価した。結果を表 5 に示す。

【0174】〔毛髪皮膜剤使用テスト〕専門パネル 40 名が表 5 に示す組成の各試料を使用し、その使用性、セ

ット力、形状維持効果についてそれぞれ評価した。各評価基準は以下のとおりとした。

（評価基準）

◎： 40 名中、30 名以上が良好と答えた

○： 40 名中、20～29 名が良好と答えた

△： 40 名中、10～19 名が良好と答えた

×： 40 名中、9 名以下が良好と答えた

【0175】

【表 5】

	実 施 例		比 較 例		
	15	16	7	8	9
ブロック共重合体（合成例11）	1	—	—	—	—
ブロック共重合体（合成例12）	—	1	—	—	—
ポリビニルピロリドン	—	—	1	—	—
カチオン化セルロース	—	—	—	1	—
ビニルメチルエーテル—マレイン酸ブチル共重合体	—	—	—	—	1
精製水	80	80	80	80	80
エタノール	19	19	19	19	19
使用性	○	◎	△	△	△
セット力	◎	○	◎	△	○
毛髪形状維持効果	◎	◎	×	×	△

20

【0176】本ブロック共重合体は、使用性に優れ、そのセット力、スタイリング維持効果とも良好であった。

【0177】（実施例17、比較例10）本ブロック共重合体（合成例13）配合および未配合口紅を調製し、塗布時ののび、2次付着効果、経時での色落ちについて40名の専門パネルにより評価を行った。評価基準は以下のとおりとした。

（評価基準）

◎： 40名中、30名以上が良好と答えた

○： 40名中、20～29名が良好と答えた

△： 40名中、10～19名が良好と答えた

×： 40名中、9名以下が良好と答えた

【0178】

【表6】

30

40

50

	実施例17	比較例10
二酸化チタン	5	5
キャンデリラロウ	9	9
固形パラフィン	8	8
ミツロウ	5	5
カルナウバロウ	5	5
ポリジメチルシロキサン (6mPa・s)	26.5	27
デカメチルシクロペンタシロキサン	20	20
ラノリン	11	11
イソプロピルミリスチン酸エステル	10	10
ブロック共重合体 (合成例13)	0.5	—
香料	適量	適量
酸化防止剤	適量	適量
のび	◎	◎
2次付着のなさ	◎	△
色落ちのなさ	◎	△

【0179】 (実施例18、比較例11) 本ブロック共重合体 (合成例14) 配合および未配合ファンデーションを調製し、塗布時ののび、2次付着効果、経時での化粧もちについて40名の専門パネルにより評価を行った。評価基準は以下のとおりとした。

(評価基準)

- ◎: 40名中、30名以上が良好と答えた
 ○: 40名中、20～29名が良好と答えた
 △: 40名中、10～19名が良好と答えた
 ×: 40名中、9名以下が良好と答えた

【0180】

【表7】

	実施例 18	比較例 11
タルク	43.1	43.1
カオリン	15	15
セリサイト	10	10
亜鉛華	7	7
二酸化チタン	3.6	3.8
ベンガラ	1	1
黄酸化鉄	2.9	2.9
黒酸化鉄	0.2	0.2
ブロック共重合体（合成例 14）	0.2	—
スクワラン	8	8
モノオレイン酸 POE ソルビタン	3	3
オクタン酸イソセチル	2	2
イソステアリン酸	4	4
のび	◎	◎
2 次付着のなさ	◎	△
化粧もち	◎	△

【0181】本ブロック共重合体の配合により、ファンデーションの 2 次付着、化粧もちが改善された。

【0182】（実施例 19、比較例 12）本ブロック共重合体（合成例 13）をエナメル剤の皮膜剤として用いた場合の顔料分散性、皮膜耐水性、皮膜の割れについて、40 名の専門パネルにより評価を行った。評価基準は以下のとおりとした。結果を表 8 に示す。

（評価基準）

- ◎： 40 名中、30 名以上が良好と答えた
 ○： 40 名中、20～29 名が良好と答えた
 △： 40 名中、10～19 名が良好と答えた
 ×： 40 名中、9 名以下が良好と答えた

【0183】

【表 8】

	実施例 19	比較例 12
二酸化チタン	4	4
アルキッド樹脂	8	8
クエン酸アセチルトリブチル	5	5
酢酸エチル	18	18
酢酸ブチル	14.5	14.5
エタノール	20	20.5
トルエン	30	30
ブロック共重合体（合成例 15）	0.5	—
顔料分散性	◎	×
皮膜耐水性	◎	○
皮膜割れ	◎	△

20

【0184】本ブロック共重合体の配合により、二酸化チタンの分散性が向上し、その結果皮膜が均一なものとなり、耐水性、耐割れ性が向上した。

【0185】（実施例 20～24、比較例 12～13）合成例 16～20 で得た本ブロック共重合体について、顔料分散性について下記方法により評価した。結果を表 9 に示す。

【0186】〔顔料分散性〕試料を調製して静置後、1 時間経過後、外観を目視で観察した。

（評価基準）

○： 均一に分散していた

×： 顔料が凝集した

【0187】

【表 9】

	実 施 例					比 較 例	
	17	18	19	20	21	10	11
ブロック共重合体（合成例 16）	0.5	—	—	—	—	—	—
ブロック共重合体（合成例 17）	—	0.5	—	—	—	—	—
ブロック共重合体（合成例 18）	—	—	0.5	—	—	—	—
ブロック共重合体（合成例 19）	—	—	—	0.5	—	—	—
ブロック共重合体（合成例 20）	—	—	—	—	0.5	—	—
疎水化処理二酸化チタン	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5	—
二酸化チタン	0.5	0.5	—	—	—	—	0.5
流動パラフィン	—	99	—	—	—	—	—
ジメチルポリシロキサン（6mPa・s）	99	—	—	—	—	—	99.5
精製水	—	—	99	99	99	99.5	—
1 時間後分散均一性（外観）	○	○	○	○	○	×	×

【0188】表 9 の結果から明らかなように、本ブロッ 50 ク共重合体の配合により、疎水性顔料を水中に、親水性

顔料を油分中に分散可能となった。

【0189】（実施例 25～31、比較例 14～15）上記合成例 21～23 で得た本ブロック共重合体を用いて、水溶性および油溶性剤に対する経皮吸収促進効果を評価した。評価のスクリーニングは以下に記載する手順で実施した。

【0190】試験はin vitroの形態で行った。皮膚モデルとしてミニブタの皮膚を用いた。

【0191】各薬剤の単純溶液（アルブチン、アスコルビン酸 2-グルコシドは生理食塩水溶液、レチノールは

オクタン酸セチル-流動パラフィン混合溶液）または本ブロック共重合体を含む上記溶液をミニブタ皮膚に適用、37℃で6時間インキュベートし、表皮を溶媒で抽出、単位重量あたりに含まれる薬剤量をHPLCにより定量し、本ブロック共重合体含有、非含有（コントロール）の場合の皮膚吸収量を比較した。結果を表10、11に示す。

【0192】

【表10】

	実 施 例				
	22	23	24	25	26
ブロック共重合体（合成例 21）	0.5	—	—	0.5	—
ブロック共重合体（合成例 22）	—	0.5	—	—	0.5
ブロック共重合体（合成例 23）	—	—	0.5	—	—
アルブチン	6	6	6	—	—
アスコルビン酸 2-グルコシド	—	—	—	6	6
レチノール	—	—	—	—	—
生理食塩水	93.5	63	93.5	93.5	63
デカメチルシクロペンタシロキサン	—	30	—	—	30
POEポリジメチルシロキサン	—	0.5	—	—	0.5
オクタン酸セチル-流動パラフィン	—	—	—	—	—
薬剤経皮吸収量比（実施例処方吸収量／コントロール吸収量）	1.8	2.3	1.9	2.0	2.4

【0193】

【表11】

	実施例		比較例	
	27	28	29	30
ブロック共重合体（合成例 21）	—	0.5	—	—
ブロック共重合体（合成例 22）	—	—	0.5	—
ブロック共重合体（合成例 23）	0.5	—	—	0.5
アルブチン	—	—	—	—
アスコルビン酸 2-グルコシド	6	—	—	—
レチノール	—	6	6	6
生理食塩水	93.5	—	—	—
デカメチルシクロペンタシロキサン	—	—	30	—
POE ポリジメチルシロキサン	—	—	—	—
オクタン酸セチル流動パラフィン	—	93.5	63.5	93.5
薬剤経皮吸収量比（実施例処方吸収量／コントロール吸収量）	2.1	1.6	1.5	1.8

【0194】表10、表11の結果より、本ブロック共重合体を添加することにより、親水性、疎水性薬剤の経皮吸収性は大幅に向上することが確認された。

〔処方例1〕 透明化粧水

（配合成分）

1, 3-ブチレングリコール

グリセリン

オレイルアルコール

POE（20）ソルビタンモノラウリン酸エステル

ブロック共重合体（合成例1）

エタノール

アルブチン

精製水

香料

色剤

防腐剤

緩衝剤

配合量（重量％）

6

4

0.1

0.5

0.5

10

2

残 余

適 量

適 量

適 量

適 量

（製法）精製水に保湿剤、薬剤、ブロック共重合体（合成例1）、緩衝剤を溶解して水相とする。エタノールに防腐剤、香料、オレイルアルコール、界面活性剤を溶解

【0195】以下に処方例を示す。

【0196】

し、先の水相に可溶化し、透明化粧水を得る。

【0197】

〔処方例2〕 化粧水

（配合成分）

ジプロピレングリコール

ソルビット

POE（20）オレイルアルコールエーテル

クエン酸

ブロック共重合体（合成例21）

アスコルビン酸 2-グルコシド

配合量（重量％）

1

1

1

適 量

0.2

2

エタノール	15
精製水	残 余
香料	適 量
防腐剤	適 量
緩衝剤	適 量
色剤	適 量

(製法) 精製水に保湿剤、薬剤、ブロック共重合体 (合成例 21)、クエン酸、緩衝剤を溶解する。エタノールに香料、界面活性剤、防腐剤を溶解し、このエタノール

相を先の水相に可溶化させ、化粧水を得る。
【0198】

[処方例 3] エモリエントローション (O/W)

(配 合 成 分)

配合量 (重量%)

ステアリン酸	2
セチルアルコール	1.5
ワセリン	4
スクワラン	5
レチノール	0.5
ブロック共重合体 (合成例 8)	0.5
アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体	0.1
水酸化カリウム	適 量
ジプロピレングリコール	5
ポリエチレングリコール (PEG1500)	3
L-グルタミン酸	0.3
トリエタノールアミン	適 量
緩衝剤	適 量
防腐剤	適 量
香料	適 量
精製水	残 余

(製法) 精製水に保湿剤、アルカリを加えた後、L-グルタミン酸、緩衝剤を加える。油性成分を油分に溶解し、水相とホモキサーで乳化し、エモリエントローシ

ョン (O/W) を得る。

【0199】

[処方例 4] 無水油性タイプクレンジングクリーム

(配 合 成 分)

配合量 (重量%)

セレシン	8
マイクロクリスタリンワックス	5
ワセリン	34
ポリジメチルシロキサン (6 mPa・s)	50
ブロック共重合体 (合成例 24)	1
低分子ポリエチレン	2
香料	適 量

(製法) 香料以外の成分を混合し加熱溶解 (約 90℃) した後、約 60℃まで冷却し香料を添加し、無水油性タ

イブクレンジングクリームを得る。

【0200】

[処方例 5] エモリエントクリーム (W/O)

(配 合 成 分)

配合量 (重量%)

スクワラン	15
デカメチルシクロペンタシロキサン	5
セチルイソオクタノエート	8.5
アスコルビン酸ジパルミテート	2
マイクロクリスタリンワックス	1
ブロック共重合体 (合成例 22)	0.2
有機変性スメクタイト	1.6

POEグリセロールトリイソステアリン酸エステル	0.2
グリセリン	10
防腐剤	適量
香料	適量
精製水	残余

(製法) 油分に粘土鉱物、界面活性剤、防腐剤、香料を加え均一分散し、さらに薬剤を添加して油性ゲルを得る。精製水に保湿剤および他の水溶性成分を添加、溶解

後、先の油相に添加、ホモミキサーにより攪拌して乳化し、エモリエントクリーム(W/O)を得る。

【0201】

〔処方例6〕 油性ジェル

(配合成分)

配合量(重量%)

流動パラフィン	6
ポリジメチルシロキサン(6mPa・s)	6
グリセロールトリ-2-エチルヘキサン酸エステル	50
ソルビトール	10
ポリエチレングリコール(PEG400)	5
アシルメチルタウリン	5
POEオクチルドデシルアルコールエーテル	10
ブロック共重合体(合成例22)	0.5
ビタミンAパルミテート	2
香料	適量
精製水	残余

(製法) 精製水に保湿剤、アシルメチルタウリンを加え水相とする。残りの成分を混合溶解して油相とし、先の水相にホモミキサーにより攪拌しながら添加して乳化

し、油性ジェルを得る。

【0202】

〔処方例7〕 モイスチャージェル

(配合成分)

配合量(重量%)

ジプロピレングリコール	6
キサンタンガム	1
ポリエチレングリコール(PEG400)	8
カルボキシビニルポリマー	0.4
メチルセルロース	0.2
POE(15)オレイルアルコールエーテル	1
水酸化カリウム	0.1
ブロック共重合体(合成例6)	0.5
アスコルビン酸	3
尿素	10
緩衝剤	適量
防腐剤	適量
香料	適量
精製水	残余

(製法) 精製水に水溶性高分子を均一溶解させた後、残りの成分を添加し、均一溶解させ、モイスチャージェル

を得る。

【0203】

〔処方例8〕 クリーム(O/W)

(配合成分)

配合量(重量%)

ステアリン酸	8
ステアリルアルコール	4
ステアリン酸ブチル	6
プロピレングリコール	5
モノステアリン酸グリセリン	2
水酸化カリウム	0.4

51

52

ブロック共重合体 (合成例 5)

0.2

精製水

残 余

防腐剤

適 量

酸化防止剤

適 量

香料

適 量

(製法) 精製水に保湿剤、アルカリを加え、70℃に加
熱。油分に界面活性剤、防腐剤、酸化防止剤、香料を加
え、70に加熱し、先の水相に添加、ホモキサーを用

いて乳化し、クリーム (O/W) を得る。

【0204】

[処方例 9] サンケア化粧料

(配 合 成 分)

配合量 (重量%)

精製水

残 余

1, 3-ブチレングリコール

7

二酸化チタン

5

エデト酸 2 ナトリウム

0.05

トリエタノールアミン

1

ブロック共重合体 (合成例 19)

1

オキシベンゾン

2

パラメトキシケイ皮酸オクチル

5

スクワラン

10

ワセリン

5

ステアリルアルコール

3

ステアリン酸

3

グリセリルモノステアレート

3

ポリアクリル酸エチル

1

酸化防止剤

適 量

防腐剤

適 量

香料

適 量

(製法) 精製水に保湿剤、活性剤、粉末、エデト酸ナト
リウム、トリエタノールアミン、ブロック共重合体 (合
成例 19) を溶解する。油相に残りを溶解し、70℃で

ホモキサーにより攪拌しながら混合し、乳化させ、ク
リーム (O/W) を得る。

【0205】

[処方例 10] ゼリー状パック

(配 合 成 分)

配合量 (重量%)

ポリビニルアルコール

15

カルボキシメチルセルロース

5

ブロック共重合体 (合成例 21)

0.2

エタノール

12

水酸化カリウム

適 量

1, 3-ブチレングリコール

5

ポリオキシエチレンオレイルアルコール

0.5

香料

適 量

防腐剤

適 量

緩衝剤

適 量

精製水

残 余

(製法) 精製水に緩衝剤、保湿剤、合成例を添加後、8
0℃に加熱。増粘剤、皮膜剤を添加し、攪拌溶解を行
う。エタノールに香料、防腐剤、界面活性剤を添加溶解

後、先の水相に添加し、可溶化し、ゼリー状パックを得
る。

【0206】

[処方例 11] ヘアスプレー

(原液処方)

(配 合 成 分)

配合量 (重量%)

ブロック共重合体 (合成例 11)

5

53

54

セチルアルコール	0.1
ポリジメチルシロキサン (6 mPa・s)	0.3
エタノール	94.6
香料	適量
(充填処方)	
(配合成分)	配合量 (重量%)
原液	50
ジメチルエーテル	50

(製法) 原液はエタノールに多くの成分を加え溶解し、ろ過する。充填は缶に原液を入れ、バルブ装着、ガスを注 10 入し、ヘアスプレーを得る。【0207】

[処方例 12] ウォーターグリース

(配合成分)	配合量 (重量%)
ポリアクリル酸	0.2
ブロック共重合体 (合成例 12)	0.3
水酸化ナトリウム	適量
エタノール	10
ポリオキシエチレンオクチルドデシルエーテル	適量
香料	5
精製水	残余

(製法) すべての成分を均一に混合溶解しウォーターグリース 20 を得る。【0208】

[処方例 13] 油性タイプロ紅

(配合成分)	配合量 (重量%)
二酸化チタン	5
キャンデリラロウ	9
固形パラフィン	8
ミツロウ	5
カルナウバロウ	5
ポリジメチルシロキサン (6 mPa・s)	26.5
デカメチルシクロペンタシロキサン	20
ラノリン	11
イソプロピルミリスチン酸エステル	10
ブロック共重合体 (合成例 16)	0.5
香料	適量
酸化防止剤	適量

(製法) 二酸化チタン、香料を除く成分を混合し加熱融解した後、二酸化チタン、香料を加えホモミキサーで均一に分散する。型に流し込み急冷しスティック状とし、油性タイプロ紅を得る。【0209】

[処方例 14] 固形類紅

(配合成分)	配合量 (重量%)
タルク	80
カオリン	9
ワセリン	3
ジメチルポリシロキサン (6 mPa・s)	3
ミリスチン酸亜鉛	4.5
ブロック共重合体 (合成例 17)	0.5
酸化防止剤	適量
香料	適量

(製法) 香料の成分をブレンダーでよく攪拌混合し、香料を加え粉砕機で処理した後、圧縮成型し、固形類紅を 50 得る。【0210】

〔処方例 15〕 鉛筆タイプ眉墨

(配 合 成 分)

配合量 (重量%)

酸化鉄 (黒)	20
酸化チタン	5
タルク	10
カオリン	15
モクロウ	20
ステアリン酸	10
ミツロウ	5
ワセリン	4
ポリジメチルシロキサン (20mPa・s)	10.5
ブロック共重合体 (合成例 16)	0.5
酸化防止剤	適 量

(製法) 二酸化チタン、酸化鉄、タルクをブレンダーで混合する。他の成分を混合、加熱融解し、先の粉末部に均一に加え粉砕機で処理後圧縮成型し、固形頬紅を得る。

【0211】

〔処方例 16〕 サンスクリーン剤 (W/Oタイプ)

(配 合 成 分)

配合量 (重量%)

精製水	残 余
1, 3-ブチレングリコール	5
二酸化チタン	5
酸化亜鉛	5
パラメトキシケイ皮酸オクチル	5
オキシベンゾン	3
ブロック共重合体 (合成例 20)	1
スクワラン	30
ジイソステアリン酸グリセリン	2
有機変性モンモリロナイト	1.5
防腐剤	適 量
香料	適 量

(製法) 水溶性成分と親油性成分をそれぞれ 70℃ に加熱溶解させる。親油性成分に水相部をホモジナイザー処理とともに徐添し、サンスクリーン剤 (W/Oタイプ) を得る。

【0212】

〔処方例 17〕 デオドラントスティック

(配 合 成 分)

配合量 (重量%)

アルミニウムクロロハイドレート	23
タルク	15
固形パラフィンワックス	2
ステアリルアルコール	8
ブロック共重合体 (合成例 17)	1
流動パラフィン	13.5
デカメチルシクロペンタシロキサン	36.5
ソルビタン脂肪酸エステル	1
香料	適 量

(製法) 流動パラフィンに固形パラフィン、ステアリルアルコール、ソルビタン脂肪酸エステル、ブロック共重合体 (合成例 2) を加熱溶解し混合する。残る粉末を加え、ホモミキサーを用いて均一に分散混合し、型に流し込み冷却固化させ、デオドラントスティックを得る。

【0213】

〔処方例 18〕 ファンデーション (W/O乳化型)

(配 合 成 分)

配合量 (重量%)

セリサイト	5.4
-------	-----

57

58

カオリン	4
二酸化チタン	9.3
ベンガラ	0.4
黄酸化鉄	0.8
黒酸化鉄	0.2
ブロック共重合体（合成例 14）	0.5
流動パラフィン	4.5
デカメチルシクロペンタシロキサン	12
ポリオキシエチレン変性ジメチルポリシロキサン	4
精製水	残 余
1,3-ブチレングリコール	5
防腐剤	適 量
安定化剤	2.1
香料	適 量

（製法）水相を 70℃ で加熱攪拌後、粉体部を添加、ホモミキサー処理し、安定化剤を添加する。さらに 70℃ に加熱した油相を加え、ホモミキサー処理する。攪拌冷

却し、45℃ で香料を添加し、室温まで冷却し、ファンデーション（W/O 乳化型）を得る。

【0214】

〔処方例 19〕 ネールエナメル

（配 合 成 分）

配合量（重量%）

ニトロセルロース	10
アルキッド樹脂	10
クエン酸アセチルトリブチル	5
酢酸エチル	20
酢酸ブチル	10
エタノール	5
トルエン	32
パール剤	5
ブロック共重合体（合成例 15）	3

（製法）アルキッド樹脂の一部とクエン酸アセチルトリブチルの一部にパール剤とブロック共重合体（合成例 1）を加えよく混合する。他の成分を混合し、これに添

加、均一に分散し、ネールエナメルを得る。

【0215】

〔処方例 20〕 染毛剤（カラースティック）

（配 合 成 分）

配合量（重量%）

カーボンブラック	2
ミツロウ	15
モクロウ	10
ブロック共重合体（合成例 13）	1
流動パラフィン	65.8
POE（20）セスキオレイン酸エステル	1.2
香料	5
酸化防止剤	適 量

（製法）油性成分を加熱融解、均一に混合後、カーボンブラックを添加、混合、冷却し、染毛剤（カラースティ

ック）を得る。

【0216】

〔処方例 21〕 パウダリーファンデーション

（配 合 成 分）

配合量（重量%）

タルク	20.3
マイカ	35
カオリン	5
二酸化チタン	10
雲母チタン	3

ステアリン酸亜鉛	1
ベンガラ	1
黄酸化鉄	3
黒酸化鉄	0.2
ナイロンパウダー	10
ブロック共重合体（合成例 14）	2
スクワラン	6
ミリスチン酸オクチルドデシル	1
ジイソオクタン酸ネオペンチルグリコール	2
モノオレイン酸ソルビタン	0.5
防腐剤	適量
酸化防止剤	適量
香料	適量

（製法）タルクと着色顔料をブレンダーで混合、残りの成分を添加した後、残りの成分を加え、粉碎機で粉碎、

ふるいを通し、圧縮成型し、パウダリーファンデーションを得る。

【0217】

〔処方例 22〕 油性タイプ口紅

（配合成分）

	配合量（重量％）
二酸化チタン	5
キャンデリラロウ	9
固形パラフィン	8
ミツロウ	5
カルナウバロウ	5
ポリジメチルシロキサン（6 mPa・s）	26.5
デカメチルシクロペンタシロキサン	20
ラノリン	11
イソプロピルミリスチン酸エステル	10
ブロック共重合体（合成例 25, 27）	0.5
香料	適量
酸化防止剤	適量

（製法）二酸化チタン、香料を除く成分を混合し加熱融解した後、二酸化チタン、香料を加えホモキサーで均

一に分散する。型に流し込み急冷しスティック状とし、

油性タイプ口紅を得る。

【0218】

〔処方例 23〕 エモリエントローション

（配合成分）

	配合量（重量％）
ステアリン酸	2
セチルアルコール	1.5
ワセリン	4
スクワラン	5
レチノール	0.5
ブロック共重合体（合成例 26）	0.5
アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体	0.1
水酸化カリウム	適量
ジプロピレングリコール	5
ポリエチレングリコール（PEG1500）	3
L-グルタミン	0.3
トリエタノールアミン	適量
緩衝剤	適量
防腐剤	適量
香料	適量

精製水

(製法) 精製水に保湿剤、アルカリを加えた後、L-グルタミン酸、緩衝剤を加える。油溶性成分を油分に溶解し、水相とホモキサールで乳化し、エモリエントローションを得る。

【0219】

【発明の効果】 本発明によるブロック共重合体は、ポリ

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

A 6 1 K 7/02
7/027
7/031
7/032
7/043
7/11
7/13
7/38
7/44

F I

A 6 1 K 7/02
7/027
7/031
7/032
7/043
7/11
7/13
7/38
7/44

テーマコード* (参考)

A

(72) 発明者 梁木 利男

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株
式会社資生堂第一リサーチセンター内

F ターム (参考) 4C083 AA082 AA122 AB032 AB132
AB212 AB222 AB232 AB242
AB432 AB442 AC012 AC022
AC082 AC102 AC122 AC132
AC172 AC182 AC242 AC342
AC352 AC372 AC392 AC402
AC422 AC442 AC472 AC522
AC542 AC582 AC792 AD022
AD041 AD042 AD072 AD091
AD092 AD112 AD131 AD132
AD151 AD152 AD162 AD172
AD262 AD272 AD392 AD401
AD512 AD622 AD642 BB01
BB60 CC04 CC07 CC12 CC13
CC14 CC17 CC19 CC28 CC32
CC36 DD01 DD08 DD11 DD21
DD32 DD33 DD41
4J026 HA06 HA11 HA19 HA20 HA22
HA45 HA46 HE02

残余

エチレングリコール部に共重合させるモノマーを適宜、選択して用いることにより、増粘剤、乳化剤、皮膜剤、顔料分散剤、経皮吸収促進剤等として適用可能であり、これらを化粧品に配合することにより、優れた機能の化粧品を得ることができる。